

TACKY RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP9194798
Publication date: 1997-07-29
Inventor(s): TAKAHASHI TOSHIHIKO; UKAJI TAKASHI
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: JP9194798
Application Number: JP19960003577 19960112
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J4/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition causing lowering of the adhesiveness by irradiation of high energy beam, containing a specific polymer and a (meth) acryloyl-containing compound, free from lowering of adhesiveness and discoloration under irradiation of visible light and ultraviolet rays and capable of readily releasing by irradiation of high energy beam.

SOLUTION: This tacky resin composition does not cause lowering of adhesiveness by irradiation of light having $\geq 300\text{nm}$ wavelength and develops lowering of adhesiveness by irradiation of high energy beam such as X rays, α rays, β rays or γ rays and the resin composition contains (A) 100 pts.wt. (co)polymer (e.g. having 5×10^3 to 5×10^6 weight average molecular weight) containing (meth) acrylic acid (ester) and (meth)acrylic amide as a monomer component and (B) 1-300 pts.wt. compound having (meth)acryloyl in the molecule (e.g. dipenta erythritol hexacrylate) and does not contain a photopolymerization initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194798

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 J 4/02 | J B N | | C 0 9 J 4/02 | J B N |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-3577 | (71) 出願人 | 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)1月12日 | (72) 発明者 | 高橋 俊彦 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 宇加地 孝志 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 大島 正孝 |

(54) 【発明の名称】 粘着性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 可視光、紫外線の照射を受ける環境においても必要とされる適度な接着力を長時間保持することができ、変色もせず、剥離したい場合には、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線などの高エネルギー線を照射することにより容易に剥離できる粘着性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 アクリル樹脂100重量部、および分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物1~300重量部を含有し、そして光重合開始剤を実質的に含有せず、そして高エネルギー線の照射により、接着性が低下する性質を示す、粘着性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステルおよび(メタ) アクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種を単量体として含む

(共) 重合体100重量部、および分子内に少なくとも1個の(メタ) アクリロイル基を持つ化合物1~300重量部を含有し、光重合開始剤を実質的に含有せず、そして(B) 波長300nm以上の光線の照射によって接着性が実質的に低下せず、高エネルギー線の照射により接着性が低下する性質を示す、ことを特徴とする粘着性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粘着性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、電子線、X線、α線、β線、γ線などの高エネルギー線を照射する前は各種金属、各種プラスチック、ガラスなどの被着体に対する接着性が高いが上記高エネルギー線を照射した後はこれら被着体に対する接着性が著しく低下して容易に剥離することができる粘着性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、粘着テープなどに用いられる粘着性組成物は、被着体に粘着されて使用されている間その接着性はほぼ一定であり、強固な接着力を要する用途に用いられる接着性の大きい粘着性組成物では剥がしたい場合には容易に剥がれず、逆に簡単に剥がれるように設計された粘着性組成物では必要な接着力が得られないといった問題がある。

【0003】 上記問題点を解決するために、従来は、粘着剤組成物の中に熱で架橋する成分あるいは光照射により架橋する成分を配合しておき、剥離したい場合には前者では加熱することにより、後者では光を照射することで粘着剤組成物中に三次元架橋構造を生ぜしめ、これにより接着力を低減させて容易に剥離する方法が採られてきた。

【0004】 しかしながら、粘着剤組成物の中に熱で架橋する成分を配合して加熱することにより接着力を低減させる方法では、加熱することにより被着体の変形、変色、機能の劣化など好ましくない変質を招く恐れがある。また、被着体の変質を防ぐため比較的低温でも架橋反応が進行する粘着剤組成物を用いた場合には、常温でも経時的に架橋反応が進行するため、徐々に接着力が低下するという問題点がある。

【0005】 一方、粘着剤組成物の中に光照射で架橋する成分を配合して必要な場合に光を照射することにより接着力を低減させる方法は、既に半導体産業においてICウェーハを個々のICチップに切断する際に用いるダイシングテープと呼ばれる粘着テープとして実用化されている(特公平6-16524号公報、特開平4-300981公報および特開平6-264033公報参

照)。しかしながら、光照射により接着力を低下させる方法では通常環境では可視光や紫外線の照射を受けるため接着力がしだいに低下してしまい剥がれて欲しくない場合でも剥がれてしまうという問題点がある。

【0006】

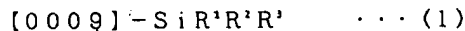
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、新規な粘着性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、可視光、紫外線の照射を受ける環境においても必要とされる適度な接着力を長時間保持することができ、変色もせず、剥離したい場合には、電子線、X線、α線、β線、γ線などの高エネルギー線を照射することにより容易に剥離できる粘着性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0007】

【課題を解決する手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステルおよび(メタ) アクリルアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種を単量体として含む(共) 重合体(以下、「重合体(A)」という)100重量部、および分子内に少なくとも1個の(メタ) アクリロイル基を持つ化合物1~300重量部を含有し、光重合開始剤を実質的に含有せず、そして(B) 波長300nm以上の光線の照射によって接着性が実質的に低下せず、しかしながら、高エネルギー線の照射により接着性が低下する性質を示す、ことを特徴とする粘着性樹脂組成物によって達成される。

【0008】 本発明の粘着性樹脂組成物に含まれる重合体(A)を構成する必須の単量体(以下、「単量体(A)」という)は、上記のとおり、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステルまたは(メタ) アクリルアミドである。(メタ) アクリル酸とは、アクリル酸またはメタアクリル酸である。(メタ) アクリル酸エステル、すなわちアクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステルとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、イソプロピル(メタ) アクリレート、nブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、t-ブチル(メタ) アクリレート、アミル(メタ) アクリレート、イソアミル(メタ) アクリレート、ペンチル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、ヘプチル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ノニル(メタ) アクリレート、デシル(メタ) アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、ウンデシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレー

ト、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレートおよび分子構造中に式(1)



【0010】(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一でも互いに異なっていてもよく、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基を表す。但し、 R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは、炭素数1~6のアルコキシ基である。)で示されるケイ素含有基を平均して少なくとも1個有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0011】上記ケイ素含有基を持つ化合物としては、例えば(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリブトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリヘキシルオキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジブトキシシランなどが挙げられる。(メタ)アクリルアミドとしては、例えばジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、 α -オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。上記単量体(A)は、単独でも2種以上混合して用いることもできる。単量体(A)は、重合体(A)中、通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上共重合される。

【0012】単量体(A)と共重合可能な重合性二重結合を分子内に含む単量体(A)以外の単量体(以下、「単量体(B)」)というのを共重合体(A)を構成する成分として含むことができる。この単量体(B)としては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸、

(メタ)アクリロニトリル、スチレンなどが挙げられる。これらの単量体(B)は、単独でも2種以上混合しても用いられる。

【0013】重合体(A)を製造する方法としては、単量体(A)または単量体(A)と単量体(B)の、ラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法が挙げられる。

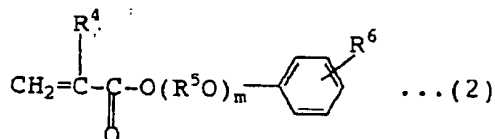
【0014】本発明で用いる重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量(以下Mwという)は、 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ が好ましい。Mwが 5×10^4 より低いと十分な接着強度が得られなかったり、高エネルギー線の照射後に支持体から被着体に粘着剤組成物が転着したり、 5×10^6 を超えると分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも3個有する化合物との相溶性が低下する場合がある。

【0015】本発明で用いられる分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 α -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリド

ン、N-ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、および下記の式(2)~(4)で表されるモノ(メタ)アクリル化合物、

[0016]

[化1]



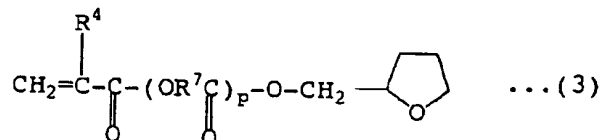
10

* [0017] (式中、R'は水素原子またはメチル基であり、R'は炭素数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基であり、R'は水素原子または炭素数1~12、好ましくは1~9のアルキル基であり、mは0~12、好ましくは1~8の整数である。)

[0018]

[化2]

*

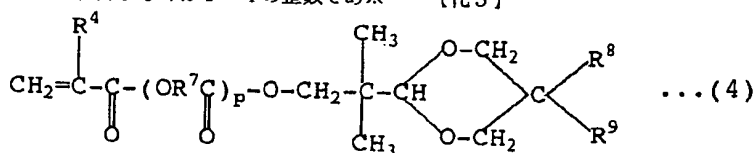


[0019] (式中、R'の定義は前記のとおりであり、R'は炭素数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基であり、pは0~8、好ましくは1~4の整数であ

※る。)

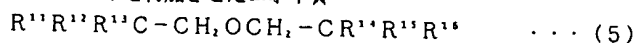
[0020]

[化3]



[0021] [式中、R'、R'およびpの定義は前記のとおりであり、R'およびR'は水素原子、炭素数1~6のアルキル基または-R¹⁰-Aで表される基(ここでR¹⁰は炭素数1~6のアルキレン基であり、Aは(メタ)アクリロイルオキシ基を表す)である。]

[0022] エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキ★



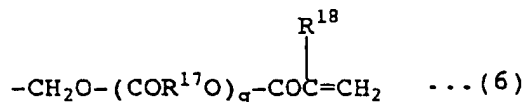
[(式中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は 50 同じでも異なってもよく、下記式(6)、式

★シ(メタ)アクリレートなどのジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサメチロールメラミントリ(メタ)アクリレート、ヘキサメチロールメラミンテトラ(メタ)アクリレート、ヘキサメチロールメラミンペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサメチロールメラミンヘキサ(メタ)アクリレート、式(5)で示される化合物、

(7)、式(8)および式(9)で示される有機基のうち * ければならない。) のいずれかを表す。但し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} のうち少なくとも3つは式(6)、式(7)および式(8)のいずれかで示される有機基でな*

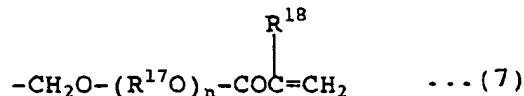
【0023】

【化4】



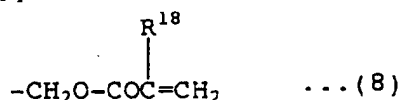
【0024】

※ ※ 【化5】



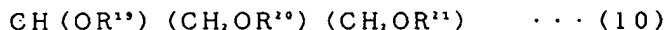
【0025】

【化6】

★ 【0026】 $-\text{CH}_2\text{OH} \quad \dots (9)$

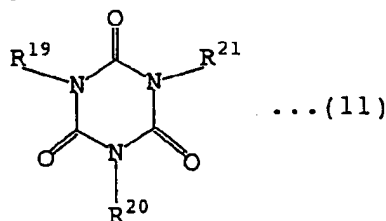
(式中、 R^{17} は炭素数2~6のアルキレン基、 R^{18} は水素原子またはメチル基を示し、 q 、 n はそれぞれ1~5の整数を示す。) 式(10)または式(11)で示される化合物、

★



【0027】

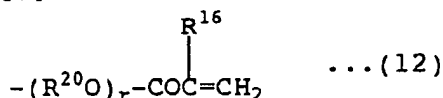
【化7】



【0028】(式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} は同じでも異なっているいてもよく、下記式(12)で示される有機基を表す。)

【0029】

【化8】



【0030】(式中、 R^{19} は炭素数2~6のアルキレン基、 R^{16} は水素原子またはメチル基を示し、 r は1~5の整数を示す。)

【0031】などの多官能アクリレートなどが挙げられる。

【0032】市販品としては、アローニクスM111、M113、M114、M117(以上東亜合成化学(株)製)、KAYARAD TC110S、R629、R644(以上日本化薬(株)製)、ビスコート3700(大阪有機化学(株)製)、ユビマーUV、SA1002、SA2007(以上三菱油化(株)製)、ビスコート700(大阪有機化学(株)製)、KAYAR

AD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325(以上東亜合成化学(株)製)などが挙げられる。

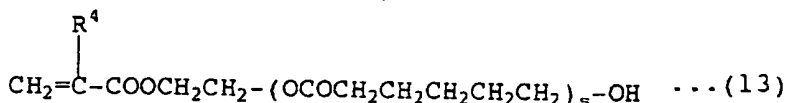
【0033】また、ウレタンアクリレートも用いることができる。その例としては、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物のウレタン化反応生成物、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とアルコール類の反応生成物、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とポリマージオール化合物の反応生成物、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とアルコール類とポリマージオール化合物の反応生成物などが挙げられる。

【0034】ここで、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の例としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記一般式(13)または(14)で表

される(メタ)アクリレートなどが挙げられる。
【0035】

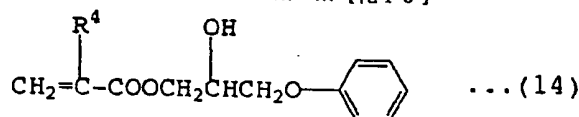
*【化9】

*



【0036】

※ ※【化10】



【0037】(式中、R⁴は水素原子またはメチル基を示し、sは1~15の数を示す。)

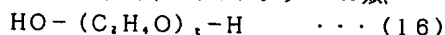
さらに、アルキルグリシジルエーテル、アリールグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物を水酸基含有(メタ)アクリレート化合物として用いることもできる。

【0038】上記ポリイソシアネート化合物の例としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、イソフォレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0039】上記アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘプタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチルヘキシルアルコール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、n-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテ

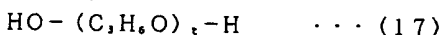
ル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ペンシルアルコールなどの一価アルコール、

【0040】エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールなどの一般式(16)で表される(ポリ)エチレングリコール類、



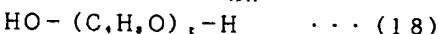
(ここで、tは1~20の整数である。)

プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコールなどの一般式(17)で表される(ポリ)プロピレングリコール類、



(ここで、tは1~20の整数である。)

ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコールなどの一般式(18)で表される(ポリ)ブチレングリコール類、



(ここで、tは1~20の整数である。)

【0041】1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンおよびそのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加体、ソルビトール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ビス(ヒドロ

キシエチル) シクロヘキサン、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、アルキレンオキサイド付加ポリオール、日本乳化剤(株)製TMP30、PNT4Glycol、EDA P4、EDA P8、旭電化(株)製クオドロール、ユニオンカーバイド社製のトーンポリオール0200、0221、0301、0310、2201、2221などのポリカプロラクトンなどの多価アルコールが挙げられる。また、多価アルコールは、上記の多価アルコールの飽和ポリエステルでもよい。このような例としては、トリメチロールプロパンとε-カプロラクトンとの反応生成物、前記のエチレングリコール類、プロピレングリコール類、ブチレングリコール類、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなどのジオール2モルに対して飽和ジカルボン酸1モルの割合の反応生成物でもよい。なお、飽和ジカルボン酸の例としては、蓚酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、エチルマロン酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、3-メチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられる。

【0042】分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物の使用量は、重合体(A)100重量部に対して、好ましくは1~300重量部であり、より好ましくは5~100重量部である。分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物の使用量が1重量部未満では、高エネルギー線の照射による架橋密度が高くなり難く粘着性の低下幅が小さい。また、分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物の使用量が300重量部を越えると高エネルギー線を照射した後に剥離した際に、粘着材の転着が生じ易くなる傾向がある。

【0043】本発明の組成物には、重合体(A)以外に、天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソプレンブロック共重合体、ブチルゴム、ポリイソブチレン、シリコーンゴム、ポリビニルイソブチルエーテル、クロロプレングム、ニトリルゴム、グラフトゴム、再生ゴムなどのゴム系樹脂類を必要に応じて加えることも可能である。

【0044】また、本発明の組成物がケイ素含有基を有する重合体(A)を含む場合には、組成物を支持体に塗布する前に、重合体(A)中のケイ素基同士を縮合させるために、組成物にアミン類または有機錫化合物を加えることもできる。このようなアミン類としては、例えばエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、

1,4-ジアザビスシクロ[2,2,2]オクタン、1,4-ジアザビスシクロ-2-メチル[2,2,2]オクタン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ジブチルアミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。また、有機錫化合物としては、例えばジラウリル酸ジ-n-ブチル錫、ビス(2-エチルヘキサン酸)ジ-n-ブチル錫、トリス(2-エチルヘキサン酸)n-ブチル錫、ジエタン酸ジ-n-ブチル錫、ジ-n-デカン酸ジ-n-メチル錫、ジオクチル酸、ジラウリル錫などが挙げられる。アミン類または有機錫化合物の量は、重合体(A)と分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物の合計100重量部に対して0.01~1重量部である。本発明の組成物は、光重合開始剤を実質的に含有しない。光重合開始剤を含有させると、赤外線、可視光線および紫外線などの波長300nm以上の光線の照射を受ける通常的环境下において接着性が低下する。

【0045】また、本発明の組成物には、必要に応じてロジン、水添ロジン、エステルガム、ポリテルペン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、芳香族石油系樹脂、脂環族系水添石油樹脂などの粘着性付与剤を加えることも可能である。

【0046】さらに、本発明の組成物には、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、着色剤、光安定剤、カップリング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、フィラーなどを必要に応じて配合することもできる。

【0047】上記老化防止剤の例としては、Irganox 245、259、565、1010、1035、1076、1081、1098、1222、1330(以上、チバガイギー社製)などを挙げることができる。

【0048】上記紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、213、234、320、326、327、328、329、(以上、チバガイギー社製)、SEESORB 102、103、501、202、712、(以上、シプロ化成社製)などが挙げられ、光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD、(以上、チバガイギー社製)、サノールLS770、LS440(以上、三共社製)、Sumisorb TM-061(住友化学社製)などが挙げられる。カップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、市販品としてはSH6020、6020P、6062、6030(以上、東レ・ダウコーニングシリコン社製)、KBE 903、603、403(以上、信越化学社製)などが挙げられる。

【0049】上記溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、芳香族ナフサなどの芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、ジベンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油などの脂肪族炭化水素類、エチルアセテート、*n*-アミルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メチルベンゾエート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどのアルコール類を挙げることができる。

【0050】本発明の組成物は、上記必須成分および任意成分を適宜組み合わせ、常法により混合することにより製造することができる。

【0051】本発明の組成物は、接着しようとする二つの被着体の一方または両方に塗布した後、50~150℃で1~120分間加熱し、被着体を張り合わせて使用することもできる。また、被着体の一方に塗布し、50~150℃で1~120分間加熱した後、易剥離性フィルムを張り合わせ、使用する前に易剥離性フィルムを剥がして接着しようとするもう一方の被着体を張り合わせて使用することもできる。また、易剥離性フィルム上に塗布し、50~150℃で1~120分間加熱した後、片方の被着体と張り合わせた後、易剥離性フィルムを剥がして接着しようとするもう一方の被着体を張り合わせて使用することもできる。さらに別法として、易剥離性フィルム上に塗布し、50~150℃で1~120分間加熱し、第二の易剥離性フィルムを張り合わせた後、片方の易剥離性フィルムを剥がして接着しようとするもう一方の被着体を張り合わせた後、もう一方の易剥離性フィルムを剥がして接着しようとするもう他方の被着体を張り合わせて使用することもできる。

【0052】本発明の組成物で接着する被着体としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリブタジエン、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ナイロン、セルロース、ニトロセルロース、トリアセチルセルロースなどのプラスチック類；フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などの熱硬化性樹脂；ガラス、陶器、磁器、セラミックス、石英、シリコン、鉄、銅、アルミニウム、ニッケルなどの無機物が挙げられる。

【0053】本発明の組成物を用いて張り合わせた場合、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線などの高エネルギー

線照射を受けなければ目的を達成するに十分な剥離接着力を示すが、高エネルギー線の照射を受けると剥離接着力は照射前の1/10以下に低下し容易に剥離することが可能となる。

【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において部とあるのは重量部を意味する。なお、重合体(A)のMwは標準ポリスチレンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。測定条件は次の通りである。
装置：東ソー社製 高速GPC装置HLC-802A
検出法：RI

カラム：東ソー社製 TSK-GEL、G4000

H_{8L}、G3000H_{8L}、G2000H_{8L} (2本)

溶出溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1.1ml/分
カラム温度：40℃

試料濃度：0.006g/ml (溶媒はテトラヒドロフラン)

【0055】また、重合反応後の重合体の濃度は、230℃に保持したホットプレート上で15分間加熱して揮発成分を除去した後の不揮発分の濃度をもって重合体の濃度とした。剥離強度は、温度23℃、相対湿度50%の環境下、50mm/分のTピール剥離試験を行い測定した。

【0056】実施例1

攪拌機、温度計、バブリング用窒素導入管を備えた2リットルの四口フラスコにメチルメタクリレート160g (1.60モル)、*n*-ブチルアクリレート240g (1.69モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート100g (0.86モル)、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン5g (0.025モル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.5gおよびメチルエチルケトン500gを入れ、攪拌しながら窒素バブリングにて原料モノマー中の酸素を窒素で置換した。引き続きオイルバスで加熱して内温を75~85℃に保持し6時間攪拌して重合反応を行った。上記重合反応により得られた共重合体の濃度は49.5%であった。また、本共重合体の重量平均分子量は、15,700であった。本反応で得られた共重合体溶液を、以下共重合体溶液Aと称する。

【0057】共重合体溶液A101gおよびジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gを混合した後、一方の被着体である厚さ75 μ mのPET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム (商品名 ルミラー、東レ(株)製) に熊谷理機工業(株)製アブリケーターバー127 μ mを用いて塗布し、空気循環式オープン中で80℃で20分間加熱し揮発成分を除去して粘着フィルムを作製した。該粘着フィルムを室温に戻した後、他の被着体である厚さ25 μ mのPETフィルムを上記粘着フ

フィルムに貼り付け温度23℃、相対湿度50%の環境に1時間放置した。その後、貼り合わせたフィルムの一部を切り取り剥離試験を行ったところ、剥離強度は1220g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、貼り合わせたフィルムの残りを厚さ25μmのPETフィルムの側から加速電圧165kV、照射量1Mradで電子線を照射した後の剥離強度は5g/25mmと非常に小さかった。また、剥離後の粘着層は全て75μm厚のPETフィルムの側についており、25μm厚のPETフィルムへの転着現象は生じなかった。

【0058】実施例2

実施例1で用いたジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gの代わりにトリメチロールプロパントリアクリレート6gを用いて粘着剤組成物を調製した後、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、930g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度は10g/25mmと小さく顕著な剥離強度の低下を示した。また転着現象も生じなかった。

【0059】実施例3

攪拌機、温度計、バブリング用窒素導入管を備えた2リットルの四口フラスコにメチルメタクリレート 160g (1.60モル)、n-ブチルアクリレート240g (1.69モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート 100g (0.86モル)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.5gおよびメチルエチルケトン 500gを入れ、攪拌しながら窒素バブリングにて原料モノマー中の酸素を窒素で置換した。引き続きオイルバスで加熱し内温を75~85℃に保持し6時間攪拌して重合反応を行った。上記重合反応により得られた共重合体の濃度は49.3%であった。また、本共重合体の重量平均分子量は16500であった。本反応で得られた共重合体溶液を、以下共重合体溶液Bと称する。

【0060】共重合体溶液B 101gおよびジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gを混合して粘着剤組成物を調製した後、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、1050g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度は5g/25mmと小さかった。

【0061】実施例4

実施例3で用いたジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gの代わりにジトリメチロールプロパントリアクリレート15gを用いて粘着剤組成物を調製した後、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離

試験を行ったところ、1050g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度は3g/25mmと小さく顕著な剥離強度の低下を示した。また転着現象も生じなかった。

【0062】実施例5

実施例1で用いたジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gの代わりにトリプロピレングリコールジアクリレート15gを用いて粘着剤組成物を調製した後、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、1160g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度は4g/25mmと小さく顕著な剥離強度の低下を示した。また転着現象も生じなかった。

【0063】実施例6

実施例1で用いたジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25gの代わりにフェノキシエチルアクリレート15gを用いて粘着剤組成物を調製した後、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、1050g/25mmと大きな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度は3g/25mmと小さく顕著な剥離強度の低下を示した。また転着現象も生じなかった。

【0064】比較例1

共重合体溶液Aをそのまま粘着剤組成物として併用した以外は、実施例1と同様にして粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、5g/25mmと小さな剥離強度を有していた。一方、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後の剥離強度も5g/25mmと小さかった。

【0065】比較例2

共重合体溶液Bをそのまま粘着剤組成物として使用した以外は実施例1と同様にPETフィルムに塗布して粘着フィルムを作製して剥離試験を行ったところ、5g/25mmと小さな剥離強度を有していた。また、加速電圧165kV、照射量1Mradの電子線照射後も剥離強度は5g/25mmと小さかった。

【0066】

【発明の効果】本発明の高エネルギー線剥離性粘着性樹脂組成物は、可視光、紫外線の照射を受ける環境においても必要とされる適度な接着力を長時間保持することができ、変色もせず、剥離したい場合には、電子線、X線、α線、β線、γ線などの高エネルギー線を照射することにより用意に剥離できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)